

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of)	BOX PATENT APPLICATION
)	
Francis BRYSELBOUT)	Group Art Unit: Not Assigned
)	
Application No.: N/A)	Examiner: Not Assigned
)	
Filed: February 5, 2002)	
)	
For: PROCESS AND DEVICE FOR THE)	
DETECTION OF HYDROCARBONS IN)	
A GAS)	
)	
)	



Handwritten: #3
C.F.
6/24/02

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

French Patent Application No. 01 01596

Filed: February 6, 2001.

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Said prior foreign application is referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: February 5, 2002

By: *E. Joseph Gess*
E. Joseph Gess
Registration No. 28,510

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620

BREVET D'INVENTION

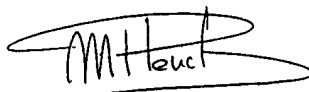
CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 04 JAN. 2002

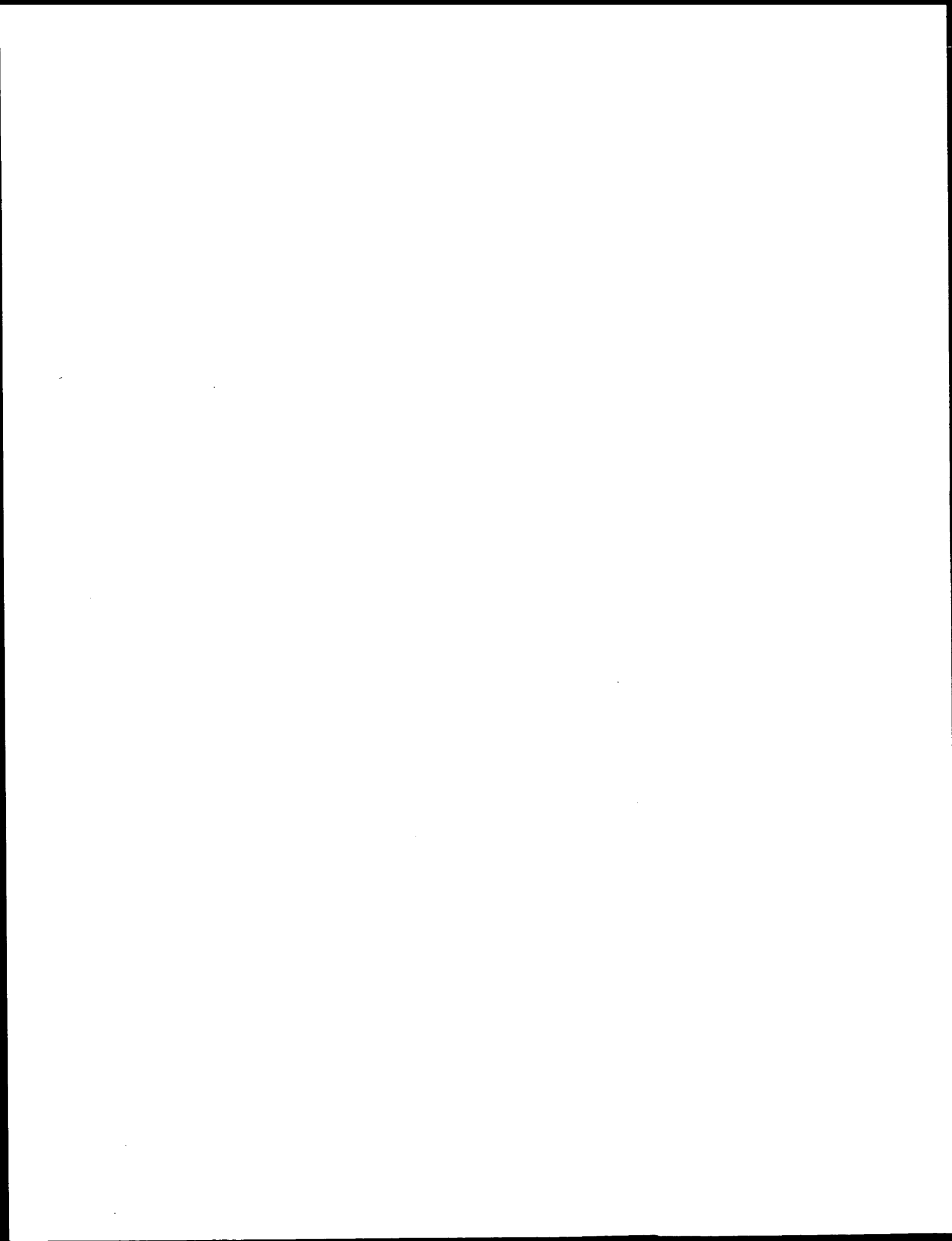
Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets



Martine PLANCHE

**INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE**

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04
Télécopie : 33 (1) 42 93 59 30
www.inpi.fr



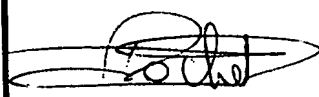
REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Remplir impérativement la 2ème page.

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 190500

REMISE DES PIÈCES DATE 6 FEV 2001 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0101596 DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 06 FEV. 2001		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE L'AIR LIQUIDE Direction de la Propriété Intellectuelle 75, Quai d'Orsay 75321 PARIS CEDEX 07	
Vos références pour ce dossier <i>(facultatif)</i> S5541 JV/NC			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date ____/____/____ <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> N° _____ Date ____/____/____			
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE ET DISPOSITIF DE DETECTION D'HYDROCARBURES DANS UN GAZ.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN		5 . 5 . 2 . 0 . 9 . 2 . 8 . 1 . B	
Code APE-NAF		2 . 4 . 1 . L	
Adresse	Rue	75, Quai d'Orsay	
	Code postal et ville	75321	PARIS CEDEX 07
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			

REMISE DES PIÈCES DATE 6 FEV 2001 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0101596		Réservé à l'INPI		08 540 W / 190600	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>			S5541 JV/NC		
6 MANDATAIRE					
Nom			VESIN		
Prénom			Jacques		
Cabinet ou Société			L'AIR LIQUIDE Direction de la Propriété Intellectuelle		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			Liste spéciale de l'art. L422-5/S.027 - Pouvoir Général		
Adresse	Rue	75, Quai d'Orsay			
	Code postal et ville	75321	PARIS CEDEX 07		
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			01.40.62.57.32		
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			01.40.62.56.95		
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>					
7 INVENTEUR (S)					
Les inventeurs sont les demandeurs			<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée		
8 RAPPORT DE RECHERCHE			Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé			<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance			Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non		
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES			Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i>		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes					
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) VESIN Jacques				VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Procédé et dispositif de détection d'hydrocarbures dans un gaz.

DOMAINE TECHNIQUE ET ART ANTERIEUR

L'invention concerne le domaine de la détection d'hydrocarbures autres que le méthane dans un gaz comportant ou comprenant essentiellement de l'oxygène, et notamment dans un gaz comportant au moins 99% ou 99,5% d'oxygène avec des impuretés, notamment des impuretés hydrocarbures, lesdites impuretés hydrocarbures étant par exemple présentes à moins de 200 ppm.

L'invention concerne également les unités de production des gaz de l'air. En effet, la présence d'hydrocarbures non méthanés dans le bain d'oxygène liquide des vaporisateurs de ces unités de production entraîne un risque d'explosion lors du dépassement de certaines limites de concentrations. Ces limites sont définies dans les consignes d'exploitation des unités de production.

Les techniques actuellement utilisées pour identifier et détecter ces hydrocarbures sont d'une part la chromatographie, et d'autre part la spectrométrie infrarouge (FTIR).

La chromatographie est une technique qui est utilisée depuis très longtemps. Elle est séquentielle et ne permet de détecter et de mesurer que quelques hydrocarbures présélectionnés. L'investissement et le coût de la maintenance du chromatographe sont importants.

La spectrométrie infrarouge (FTIR) est une technique qui, bien que plus performante que la chromatographie, n'est pas totalement globale, car elle nécessite un examen du spectre pour rechercher une impureté qui n'aurait pas été sélectionnée. L'appareillage nécessite en outre un investissement important.

Il se pose donc le problème de trouver une nouvelle méthode et un nouveau dispositif qui permettent une mesure et une détection continues d'hydrocarbures autres que le méthane, dans un gaz comportant essentiellement de l'oxygène.

Il se pose également le problème de trouver une méthode et un dispositif qui soient plus simples à mettre en oeuvre, et moins coûteux, que les techniques et les dispositifs antérieurs.

Il se pose également le problème de trouver une méthode et un dispositif qui permettent une mesure et une détection continues

d'hydrocarbures autres que le méthane, dans un gaz comportant essentiellement de l'oxygène, lesdits hydrocarbures autres que le méthane étant présent, par rapport au méthane, dans une proportion de l'ordre de quelques pour cent.

- 5 Il se pose également le problème d'assurer la sécurité d'unités de production des gaz de l'air, comportant un vaporisateur, par la détection globale continue des hydrocarbures gazeux non méthanés à une concentration de quelques ppm (par exemple : moins de 5 ppm) dans l'oxygène du vaporisateur, qui peut lui-même contenir de méthane, par
- 10 exemple à environ 50 ppm.

EXPOSE DE L'INVENTION

- 15 L'invention a tout d'abord pour objet un procédé de détection d'hydrocarbures autres que le méthane dans de l'oxygène ou dans un gaz comportant ou comportant essentiellement de l'oxygène (l'oxygène étant en outre mélangé avec du méthane et lesdits hydrocarbures autres que le méthane), ledit procédé comportant:

- une étape de détection de l'ensemble des hydrocarbures dans
- 20 ledit oxygène ou dans ledit gaz, fournissant une première valeur d'ensemble d'hydrocarbures,
- une étape de combustion des hydrocarbures autres que le méthane,
- une étape de détection du méthane dans ledit oxygène ou dans
- 25 ledit gaz, fournissant une deuxième valeur, suivie de préférence par,
- une étape de calcul de la quantité d'hydrocarbures autres que le méthane par différence entre la première valeur et la deuxième valeur.

Un tel procédé permet de réaliser une mesure en continu des hydrocarbures autres que le méthane.

- 30 Les étapes de détection peuvent être réalisées par un détecteur à ionisation de flamme. On réalise ainsi un système de détection qui est simple d'utilisation, qui fonctionne en continu, qui est précis, moins coûteux, et qui nécessite moins de maintenance que les systèmes connus.

- 35 Selon un mode de réalisation, les hydrocarbures autres que le méthane sont brûlés dans un catalyseur.

De l'hydrogène peut être en outre mélangé au gaz à analyser, de sorte que le mélange présente un rapport $H_2 : O_2$ proche ou du même ordre que le rapport $H_2 : O_2$ dans l'air.

La température du catalyseur est de préférence telle que moins de 5 % du méthane contenu dans le gaz est brûlé.

L'invention concerne également un procédé de détection d'hydrocarbures autres que le méthane dans un bain d'oxygène liquide d'un vaporisateur d'une unité de production de gaz de l'air, comportant :

- un prélèvement d'oxygène liquide dans ledit bain,
- une vaporisation dudit oxygène liquide, produisant un gaz vaporisé,
- un procédé de détection d'hydrocarbures autres que le méthane dans ledit gaz vaporisé, tel que décrit ci-dessus.

De préférence, le prélèvement est réalisé à l'aide d'une tuyauterie d'une pompe de remontée de liquide ou sur une prise de type ascenseur, ce qui permet d'échantillonner le gaz de manière rapide, et donc d'analyser à chaque instant un échantillon assez représentatif du mélange à analyser au même instant.

L'invention concerne également un dispositif de détection d'hydrocarbures autres que le méthane dans un gaz comportant majoritairement ou essentiellement de l'oxygène, ainsi que du méthane et lesdits hydrocarbures autres que le méthane, spécialement adapté pour mettre en oeuvre un procédé tel que décrit ci-dessus, ledit dispositif comportant :

- des moyens de détection de l'ensemble des hydrocarbures dans ledit gaz, fournissant une première valeur d'ensemble d'hydrocarbures,
- des moyens de combustion des hydrocarbures autres que le méthane,
- des moyens de détection du méthane, et de préférence,
- des moyens pour, ou spécialement programmés pour, calculer la quantité d'hydrocarbures autres que le méthane, par différence entre la première et deuxième valeur.

L'invention concerne également un dispositif de détection d'hydrocarbures autres que le méthane dans un bain d'oxygène liquide d'un vaporisateur d'une unité de fabrication de gaz de l'air, comportant :

- des moyens de prélèvement d'oxygène liquide dans ledit bain,

- des moyens pour vaporiser ledit oxygène liquide, produisant un gaz vaporisé,

- un dispositif de détection tel que décrit ci-dessus.

Des moyens peuvent en outre être prévus pour déclencher une

5 alarme lorsque la concentration ou le taux d'hydrocarbures autres que le méthane, dans ledit gaz vaporisé, dépasse une certaine valeur limite.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

10 Les caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lumière de la description qui va suivre. Cette description porte sur les exemples de réalisation, donnés à titre explicatif et non limitatif, en se référant à des dessins annexés sur lesquels:

- la figure 1 représente un exemple de réalisation de l'invention,
- 15** - la figure 2 représente la structure d'un détecteur pouvant être utilisé dans le cadre de la présente invention,
- la figure 3 représente un test de réponse d'hydrocarbures non méthane dans de l'oxygène,
- les figures 4A à 6B représentent différents essais réalisés sur des
- 20** mélanges d'oxygène et d'hydrocarbure,
- les figures 7 et 8 représentent un dispositif de prélèvement et d'analyse à partir d'un bain d'oxygène liquide.

25 DESCRIPTION DETAILLEE DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

Un exemple de réalisation de l'invention est donné sur la figure 1.

Sur cette figure, la référence 2 désigne une arrivée d'un gaz à mesurer, comportant ou comprenant de l'oxygène ou essentiellement de

30 l'oxygène, et contenant des impuretés hydrocarbures, par exemple à moins de environ 200 ppm, par exemple 100 ppm ou 50ppm ou à un taux de l'ordre de quelques dizaines de ppm.

Parmi les impuretés hydrocarbures, il peut y avoir d'une part du méthane et d'autre part des hydrocarbures gazeux non méthane. Selon un

35 exemple, le méthane est présent à un taux de environ 50 ppm, et les hydrocarbures non gazeux le sont à un taux de l'ordre de 5 ppm.

D'autres impuretés peuvent en outre être présentes, notamment de l'azote ou de l'argon, mais le gaz comporte essentiellement de l'oxygène à au moins 99% ou 99,5%.

Dans le cas où seuls des hydrocarbures sont présents, à un taux de 200 ppm, le gaz comporte 99,98% d'oxygène.

La référence 10 désigne un système d'analyse selon l'invention.

Le gaz à mesurer peut, par une vanne 4, être soit envoyé sur un catalyseur 6, qui permet de brûler les hydrocarbures gazeux non méthane (HCnM, ou mesure en mode CH₄), puis sur un détecteur 8, soit être envoyé directement sur le détecteur 8. Dans le deuxième cas, tous les hydrocarbures sont détectés (hydrocarbures totaux, ou HCT, ou mesure en mode HCT), et le détecteur émet un signal ST représentatif de la quantité totale d'hydrocarbures. Dans le premier cas, seul le méthane parvient au détecteur et celui-ci émet un signal S₄ représentatif de la quantité totale de méthane. Un traitement des signaux, par exemple à l'aide de moyens numériques de traitement de signaux et de calcul 7, permet ensuite, par soustraction ST - S₄, de déduire une mesure de l'ensemble des hydrocarbures gazeux non méthane.

Un catalyseur pouvant être utilisé pour la combustion des hydrocarbures gazeux non méthane peut être :

- un oxyde métallique ou un mélange d'oxydes métalliques déposés sur un absorbant de type zéolithe (alumine ou autre...). L'oxyde métallique peut être : du MnO₂ (oxyde de manganèse), du CuO et Cu₂O, (oxyde de cuivre), du ZrO₂ (oxyde de zirconium)...
- un métal précieux ou un mélange de métaux précieux déposés sur un adsorbant de type zéolithe (alumine ou autre...). Le métal peut être par exemple : Pt (platine), ou Ni (nickel), ou Rh (rhodium).

On peut utiliser aussi de la toile, de la mousse ou du fil de Pt, de Ni. Un autre exemple de catalyseur est la Carulite, de composition : 60% à 75% de MnO₂, de 11% à 14% de CuO, de 15% à 16% de Al₂O₃. Encore un autre exemple de catalyseur est l'hopcalite, de composition 33 - 44 % MnO₂, 22 - 36 % CuO (le reste étant un liant).

Le détecteur 8 est par exemple un détecteur à ionisation de flamme. Dans ce cas, de l'hydrogène est en outre mélangé au gaz à analyser à l'entrée du détecteur 8. De l'air est injecté au-dessus de la flamme

d'hydrogène et de gaz à analyser, cet air servant à évacuer la vapeur d'eau formée par la combustion.

Un exemple d'un tel détecteur est celui vendu par la société Environnement S.A. (111, Bd Robespierre, 78300 POISSY, FRANCE) sous

5 la référence HC51M.

Le débit d'hydrogène est de préférence tel que la composition du mélange hydrogène-gaz à analyser (oxygène) est compris entre 10 % et 40 % ou est proche ou est de l'ordre du rapport $O_2 - H_2$ dans l'air (environ 30%). Ceci permet au détecteur de pouvoir fonctionner avec un débit

10 d'échantillon d'oxygène tout en obtenant la même sensibilité de détection que pour des tests effectués sur l'air.

Une augmentation du débit d'hydrogène a sans doute aussi pour effet de modifier la forme de la flamme où est collecté le courant ionique produit par la combustion des HCnM. L'électrode collectrice de ce courant

15 est positionnée au-dessus de la flamme et la proportion d'ions collectés peut être différente en fonction de la forme de la flamme.

A titre d'exemple, le débit d'hydrogène est

d'environ 130 ml/min (contre 40 ml/min pour une utilisation dans de l'air), les débits d'échantillon (oxygène) et d'air (purge ou

20 évacuation de la vapeur d'eau) étant respectivement de 80 ml/min et de 400 ml/min.

La température du catalyseur 6 est de préférence choisie telle que le moins possible de CH_4 soit brûlé. En effet, dans le cas de la carulite, pour une température d'environ $210^\circ C$, on a pu constater qu'une proportion

25 non négligeable de CH_4 était brûlée. Or, le calcul de la concentration des HCnM consiste à faire la différence entre la mesure en mode HCT (lorsque l'échantillon passe directement dans le détecteur) et la mesure en mode CH_4 (lorsque l'échantillon passe dans le catalyseur avant d'aller dans le détecteur). La concentration en HCnM est alors majorée d'une façon

30 importante.

Afin de réduire la combustion du méthane dans le catalyseur, la température a été ajustée en deux étapes (cas de la carulite):

1. Réglage de la température à $163^\circ C$. L'analyse d'un mélange à 10 ppm de CH_4 + 1 ppm de C_2H_6 dans de l'oxygène fonctionne bien,

35 mais l'analyse d'un mélange à 52.2 ppm de C_2H_6 + 52.5 ppm de CH_4 dans l'oxygène montre qu'environ 10 % de C_2H_6 n'est pas brûlé,

proportion qu'on ne peut pas évaluer avec précision sur une teneur en C_2H_6 de 1 ppm.

2. Réglage de la température à $182\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les résultats sont satisfaisants sur les 2 mélanges précédents et sur un mélange qui ne contient pas de CH_4 , mais uniquement 8 ppm de C_2H_6 dans de l'oxygène pour lequel tout le C_2H_6 est brûlé.

Le réglage de la température de fonctionnement du convertisseur d'hydrocarbures non méthanes, par exemple entre 160°C et 190°C , permet donc de ne pas perdre de méthane (ou d'en perdre au maximum quelques %, par exemple au maximum 3% ou 5%) tout en convertissant les hydrocarbures non méthanes (HC_nM) de l'échantillon d'oxygène à analyser.

La figure 2 représente un exemple détaillé du système de détection 10 avec un détecteur, de type HC51M déjà mentionné ci-dessus, tel qu'utilisé dans le cadre de la présente invention. Ce système met en œuvre un détecteur 8 à ionisation de flamme.

Comme déjà expliqué ci-dessus, de l'hydrogène et de l'air sont introduits dans ce détecteur, respectivement par les voies 12 et 14.

De l'oxygène, à pression d'environ un bar, est introduit par la voie 16, afin d'établir le zéro de l'appareil.

L'oxygène à analyser est introduit par la voie 18, la voie 21 permettant d'introduire un gaz étalon à pression atmosphérique.

La voie 25 permet de purger un excès d'échantillons introduit dans le circuit.

De manière plus détaillée, la voie 12 comporte successivement un régulateur 37, aux bornes duquel une boucle d'allumage 32 est disposée.

La voie 14 comporte successivement un épurateur (non représenté) et un régulateur 41.

La voie 16 comporte un épurateur (non représenté), un régulateur 31, et se raccorde à une électrovanne 24 à trois voies.

Par cette électrovanne 24 arrive également l'échantillon de gaz à analyser, une vanne 20 et une pompe 22. Un excès d'échantillon est purgé par l'intermédiaire d'un régulateur 23.

Une vanne à trois voies 26 permet d'envoyer un gaz à analyser, soit directement vers l'analyseur 30 (la référence 28 désigne un capillaire d'équilibrage de charge), soit à un catalyseur 6 afin de brûler les hydrocarbures non méthane. La référence 33 désigne un capillaire variable,

permettant de régler le débit en entrée du détecteur 30. Ce dernier délivre des signaux ST et S4, à partir desquels un calculateur peut calculer, par soustraction, un signal représentatif de la quantité d'hydrocarbures non méthane.

5 La figure 3 représente un test de réponse des hydrocarbures non méthanés (HCnM) en Cn ($n = 2, 3, 4$) dans de l'oxygène en présence de 10 ppm de CH₄. Les essais concernent :

- 10 ppm CH₄ dans O₂
- 10 ppm CH₄ + 1 ppm de C₂H₆ dans O₂
- 10** - 10 ppm CH₄ + 1,1 ppm de C₂H₄ dans O₂
- 10 ppm CH₄ + 1,2 ppm de C₂H₂ dans O₂
- 10 ppm CH₄ + 1,1 ppm de C₃H₆ dans O₂
- 10 ppm CH₄ + 1,1 ppm de C₃H₈ dans O₂
- 10 ppm CH₄ + 1 ppm de C₄H₁₀ dans O₂

15 L'appareil utilisé est du type vendu par la société Environnement S.A. (111, Bd Robespierre, 78300 POISSY, FRANCE) sous la référence HC51M, avec les conditions suivantes de fonctionnement :

- température de catalyseur : 182°C,
- débit d'hydrogène : environ 130 ml/min,
- 20** - débit d'échantillon : 80 ml/min
- débit d'air comburant : 400 ml/min
- catalyseur : carulite (composition indiquée ci-dessus).

La courbe I donne la quantité de HCnM, la courbe II la quantité de CH₄, la courbe III la quantité totale d'hydrocarbures.

25 Ces essais indiquent que la réponse du détecteur à ionisation de flamme est bien proportionnelle au nombre d'atomes de carbone du CnHm à mesurer sauf pour le C₂H₂ (le C₂H₂ a une meilleure réponse). L'appareil est capable de détecter moins de 1 ppm de CnHm en équivalent CH₄ dans de l'oxygène contenant 10 ppm de CH₄. Soit moins de 0.5 ppm de C₂, de

30 0.3 ppm de C₃ et 0.25 ppm de C₄.

Ce test donne des résultats similaires ou identiques en sensibilité à un test effectué pour des mesures de CnHm dans l'air (mais avec des conditions différentes : température de catalyseur de 210°C, débit d'hydrogène de 40 ml/min, débit d'échantillon de 80 ml/min, débit d'air

35 comburant de 400 ml/min).

Sur les figures 4A à 6B, la courbe I représente l'évolution de la concentration en HCnM, en équivalent CH₄, et la courbe II l'évolution de la concentration en HCT, également mesurée en équivalent CH₄.

Les figures 4A et 4B représentent la réponse de la dilution d'un mélange de HCnM à 10.7 ppm de C₂H₄ dans de l'oxygène contenant 52.9 ppm de CH₄ avec de l'oxygène contenant 52.7 ppm de CH₄ (ceci permet de diluer progressivement le mélange de HCnM, donc de faire varier la concentration de C₂H₄, tout en gardant une concentration constante de CH₄). Cet essai, et notamment la courbe I, montre qu'il est possible d'estimer un seuil de détection de HCnM en dessous de 5 ppm en équivalent CH₄, soit environ moins de 2 à 3 ppm de C₂H₄.

Les figures 5A et 5B représentent la réponse de la dilution d'un mélange de HCnM à 5.3 ppm de C₃H₈ dans de l'oxygène contenant 49.7 ppm de CH₄ avec de l'oxygène contenant 52.7 ppm de CH₄. Cet essai montre comme précédemment une détection de HCnM à moins de 5 ppm en équivalent CH₄, soit, en C₃H₈, moins de 2 ppm.

Les figures 6A et 6B représentent la réponse de la dilution d'un mélange de HCnM à 52.2 ppm de C₂H₆ dans de l'oxygène contenant 52.5 ppm de CH₄ avec un mélange O₂ contenant 52.7 ppm de CH₄. Cet essai confirme les résultats précédents et permet de vérifier la linéarité de la réponse de l'appareil de 0 à 160 ppm en équivalent CH₄.

Dans les 3 exemples donnés ci-dessus, la courbe I montre qu'il est possible, selon l'invention, de détecter moins de 5 ppm d'hydrocarbures non méthane (en équivalent CH₄), et ceci dans environ 50 ppm de méthane.

Suite à ces essais, la dérive de l'appareil sur la mesure faite sur de l'oxygène du circuit de zéro (oxygène circulant par la voie 16 du schéma de la figure 2) a été mesurée. Sur une vingtaine d'heures, la dérive en HCnM est inférieure à 0.1 ppm.

On notera que des impuretés peuvent empoisonner le catalyseur lorsqu'il est utilisé directement sur de l'air ambiant comme gaz à analyser. Au contraire, de telles impuretés n'existent pas lorsque de l'oxygène est utilisé comme gaz à analyser, comme dans le cadre de la présente invention (et notamment de l'oxygène issu d'une unité de production de gaz de l'air). L'utilisation selon la présente invention permet donc d'augmenter la durée d'utilisation des catalyseurs.

Selon un exemple de résultat l'invention permet de détecter moins de 5 ppm d'hydrocarbures en équivalent méthane, dans de l'oxygène contenant environ 50 ppm de Méthane (voir figures 4A à 6B commentées ci-dessus), soit moins de 2 à 3 ppm d'HydroCarbures non Méthanes en C2,

5 moins de 2 ppm en C3 et moins de 1 ppm en C4.

Selon un autre exemple de résultat, l'invention permet de détecter moins de 1 ppm en équivalent CH₄ de HC_nM (de type C2, et/ou C3, et/ou C4), notamment dans de l'oxygène contenant 10 ppm de CH₄ (voir figure 3 et commentaire correspondant ci-dessus), soit moins de 0,5 ppm de

10 C₂H₆, 0,3 ppm de C₃H₈ et 0,25 ppm de C₄H₁₀.

Selon encore un autre exemple de résultat, l'invention permet de détecter moins de 5 ppm en équivalent CH₄ de HC_nM (C2, et/ou C3), notamment dans de l'oxygène contenant 50 ppm de CH₄ (voir figures 4A – 6B commentées ci-dessus) , soit moins de 2 à 3 ppm de C2 et moins de 2

15 ppm de C3.

Un dispositif et un procédé tels que décrits ci-dessus peuvent être utilisés dans une unité de production de gaz de l'air. Un exemple d'une telle utilisation est illustrée en figures 7 et 8.

Sur ces figures la référence 60 désigne un réservoir d'oxygène

20 liquide contenant un bain d'oxygène liquide 63. Un prélèvement d'oxygène liquide dans ce bain est réalisé par une tuyauterie d'une pompe 70 de remontée de liquide (figure 8) ou sur une prise 61 de type ascenseur (figure 7). Cette deuxième solution comprend une circulation de liquide vers un

25 petit réservoir 62 situé près de la paroi du réservoir 60. Il y a ensuite vaporisation intégrale du liquide dans un vaporisateur constitué par un capillaire et un échangeur atmosphérique 64, 72. Les constituants du mélange gazeux à analyser sont ensuite homogénéisés à l'aide d'un mélangeur

30 66, 74. Le débit de l'échantillon gazeux est par exemple d'environ 0.5 à 1 Nm³/h. Ces deux dispositifs permettent d'échantillonner et d'acheminer rapidement, vers l'analyseur 10 d'hydrocarbures, un échantillon gazeux représentatif du liquide du bain 63 de l'unité de production. Ils permettent également de prélever un liquide souvent renouvelé : en effet, la composition du liquide contenu dans le réservoir 60, et notamment les impuretés qui sont

35 à mesurer avec le dispositif selon l'invention, peut varier dans le temps. Il est donc préférable d'avoir à tout instant, dans le circuit de prélèvement, un échantillon qui représente, de manière aussi exacte que possible, la

composition, au même instant, du liquide dans le réservoir 60. Ceci est rendu ici possible par l'utilisation de moyens tels que la pompe 70 de remontée de liquide ou la prise 61 de type ascenseur.

- Un système et un procédé selon l'invention, tels que par exemple
- 5** décrits ci-dessus en liaison avec les figures 1 ou 2 ou 7 ou 8, permettent de contrôler le taux d'hydrocarbures non méthanés dans de l'oxygène, et notamment dans un bain d'oxygène liquide, tel que le bain des vaporisateurs des unités de production de gaz de l'air. Lorsque le taux ou la concentration d'hydrocarbures non méthane dépasse une certaine valeur limite (qui, on le
- 10** comprend d'après les figures 3 à 6C, peut être de l'ordre de quelques ppm en équivalent méthane, par exemple 5 ppm équivalent méthane ou moins, par exemple encore 1 ppm équivalent méthane) une alarme peut être déclenchée, et un risque d'explosion est ainsi évité ou réduit. Les valeurs limites peuvent par exemple être définies dans les consignes d'exploitation
- 15** des unités de production ou être stockées en mémoire dans l'unité de traitement 7 (voir figure 1) qui procède à la comparaison valeurs mesurées – valeurs limites.

- Dans le cas d'une unité de production des gaz de l'air, les mesures continues de l'ensemble des hydrocarbures, du méthane et des
- 20** hydrocarbures non méthane, permettent, en cas de dépassement de concentrations consignées en hydrocarbures non méthane, de procéder au déclenchement de procédures de mise en sécurité de l'unité de production. Par exemple, en fonction des niveaux des alarmes, il peut y avoir action sur le fonctionnement de l'épuration de l'air entrant, et/ou action sur le
- 25** fonctionnement de la production et/ou arrêt de la production.

REVENDEICATIONS

- 5 1. Procédé de détection d'hydrocarbures autres que le méthane dans un gaz comportant majoritairement ou essentiellement de l'oxygène, ainsi que du méthane et lesdits hydrocarbures autres que le méthane, ledit procédé comportant :
- 10 - une étape de détection de l'ensemble des hydrocarbures dans ledit gaz, fournissant une première valeur d'ensemble d'hydrocarbures,
- une étape de combustion des hydrocarbures autres que le méthane,
- une étape de détection du méthane dans ledit gaz, fournissant une deuxième valeur,
- 15 - une étape de calcul de la quantité d'hydrocarbures autres que le méthane par différence entre la première valeur et la deuxième valeur.
2. Procédé selon la revendication 1, ledit gaz comportant au moins 99% ou 99,5% d'oxygène.
- 20 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, ledit gaz comportant majoritairement ou essentiellement de l'oxygène, du méthane et des hydrocarbures autres que le méthane, lesdits hydrocarbures autres que le méthane étant présents, par rapport au méthane, dans une proportion de l'ordre de quelques pour cent.
- 25 4. Procédé selon la revendication 3, lesdits hydrocarbures autres que le méthane étant présents, par rapport au méthane, dans une proportion inférieure à 6% ou à 5 % ou à 4% ou à 3%.
- 30 5. Procédé selon la revendication 3 ou 4, ledit gaz comportant moins de 50 ppm de méthane.
- 35 6. Procédé selon l'une des revendications 3 à 5, lesdits hydrocarbures autres que le méthane étant présents à une concentration de moins de 5 ppm dans l'oxygène.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, les hydrocarbures autres que le méthane étant brûlés par un catalyseur (6).

5 8. Procédé selon la revendication 7, la détection étant réalisée par un détecteur à ionisation de flamme (8).

9. Procédé selon la revendication 7 ou 8, de l'hydrogène étant mélangé au gaz à analyser, de sorte que le rapport hydrogène/oxygène soit compris entre 10% et 40 %.

10

10. Procédé selon l'une des revendications 7 à 9, dans lequel la température du catalyseur est telle que moins de 5% du méthane contenu dans le gaz est brûlé.

15

11. Procédé selon la revendication 10, la température du catalyseur étant comprise entre 160° C et 190° C.

20

12. Procédé de détection d'hydrocarbures autres que le méthane dans un bain (63) d'oxygène liquide d'un vaporisateur d'une unité de production de gaz de l'air, comportant :

- un prélèvement d'oxygène liquide dans ledit bain (63),
- une vaporisation dudit oxygène liquide, produisant un gaz vaporisé,
- un procédé de détection d'hydrocarbures autres que le méthane, dans ledit gaz vaporisé, selon l'une des revendications 1 à 11.

25

13. Procédé selon la revendication 12, le prélèvement étant réalisé à l'aide d'une tuyauterie d'une pompe (70) de remontée de liquide ou sur une prise (61) ascenseur.

30

14. Procédé selon l'une des revendications 12 ou 13, comportant en outre une étape de déclenchement d'une alarme lorsque la concentration ou le taux d'hydrocarbures autres que le méthane, dans ledit gaz vaporisé, dépasse une certaine valeur limite.

35

15. Dispositif de détection d'hydrocarbures autres que le méthane dans un gaz comportant majoritairement ou essentiellement de l'oxygène, ainsi que du méthane et lesdits hydrocarbures autres que le méthane, ledit dispositif comportant :

- 5 - des moyens (8) de détection de l'ensemble des hydrocarbures dans ledit gaz, fournissant une première valeur d'ensemble d'hydrocarbures,
- des moyens (6) de combustion des hydrocarbures autres que le méthane,
- des moyens (8) de détection du méthane, fournissant une
- 10 deuxième valeur,
- des moyens (7) pour calculer la quantité d'hydrocarbures autres que le méthane, par différence entre la première valeur et la deuxième valeur.

- 15 16. Dispositif selon la revendication 15, les moyens de combustion des hydrocarbures autres que le méthane comportant un catalyseur (6).

- 20 17. Dispositif selon la revendication 15 ou 16, les moyens de détection de l'ensemble des hydrocarbures et les moyens de détection du méthane comportant un détecteur (8) à ionisation de flamme.

- 25 18. Dispositif de détection d'hydrocarbures autres que le méthane dans un bain d'oxygène liquide d'un vaporisateur d'une unité de fabrication de gaz de l'air, comportant :

- des moyens (61,62,70) de prélèvement d'oxygène liquide dans ledit bain,
- des moyens (64,72) pour vaporiser ledit oxygène liquide, produisant un gaz vaporisé,
- 30 - un dispositif (10) de détection selon l'une des revendications 15 à 17.

- 35 19. Dispositif de détection selon la revendication 18, comportant en outre des moyens pour déclencher une alarme lorsque la concentration ou le taux d'hydrocarbures autres que le méthane, dans ledit gaz vaporisé, dépasse une certaine valeur limite.

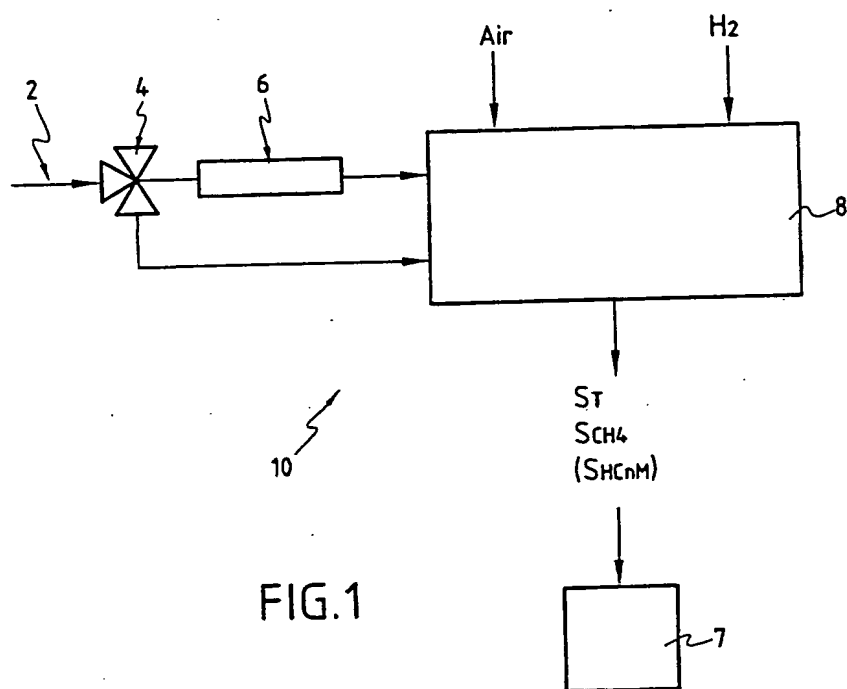


FIG.1

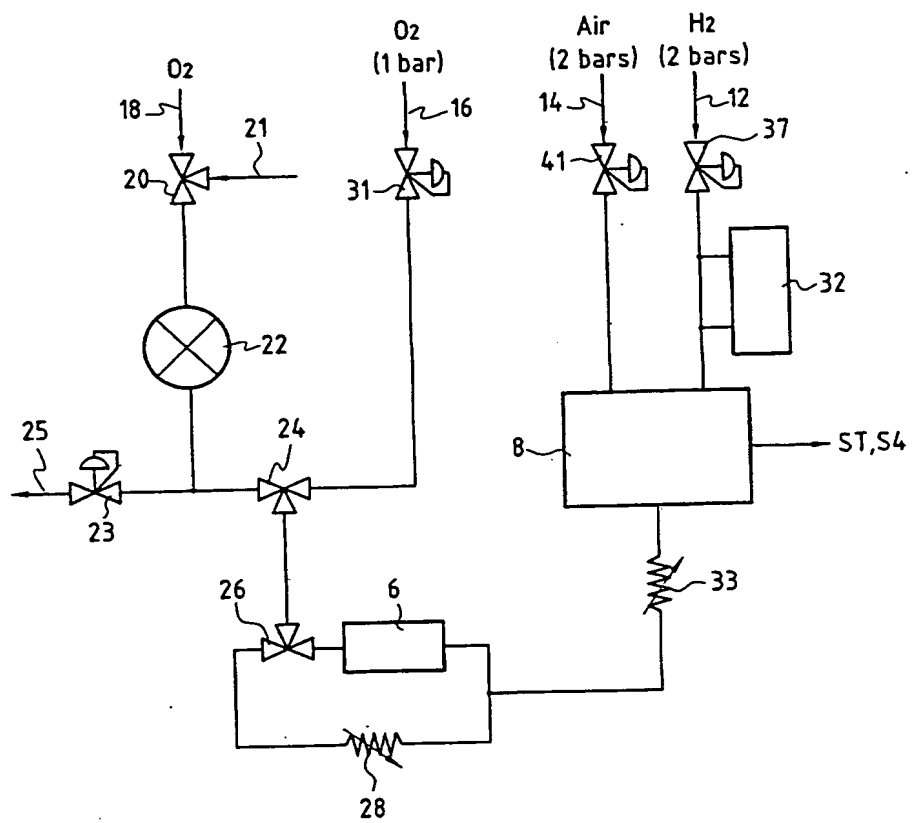


FIG.2

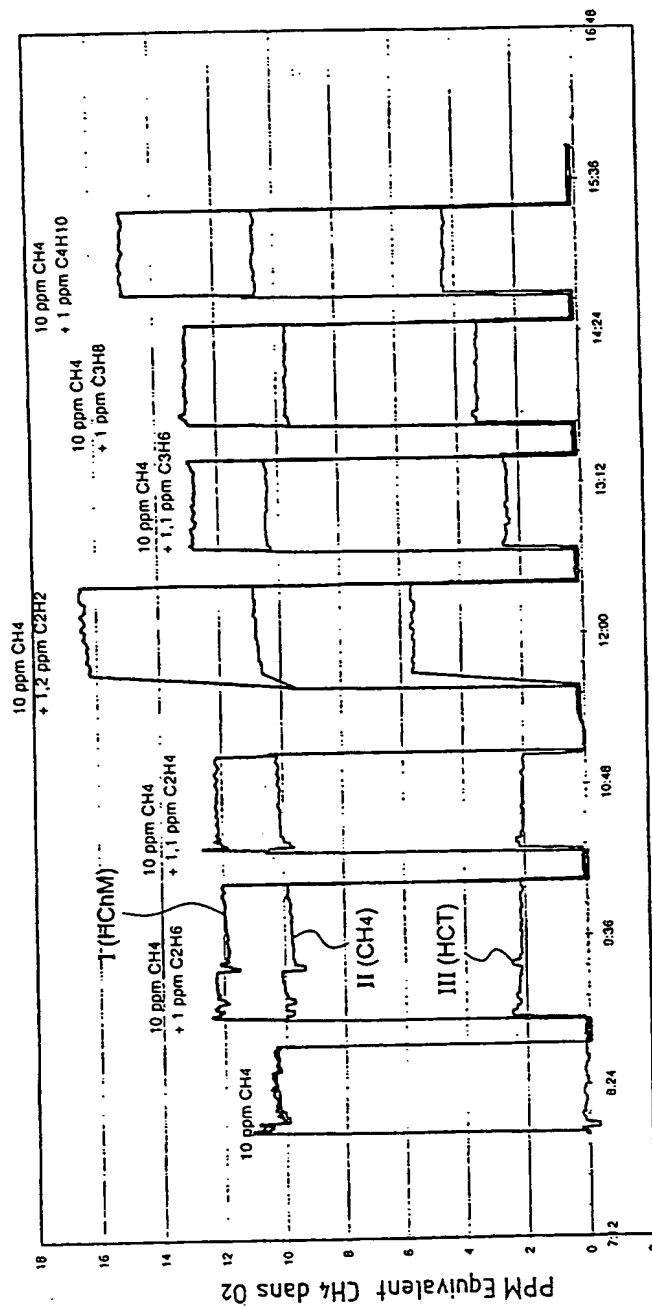


FIG.3

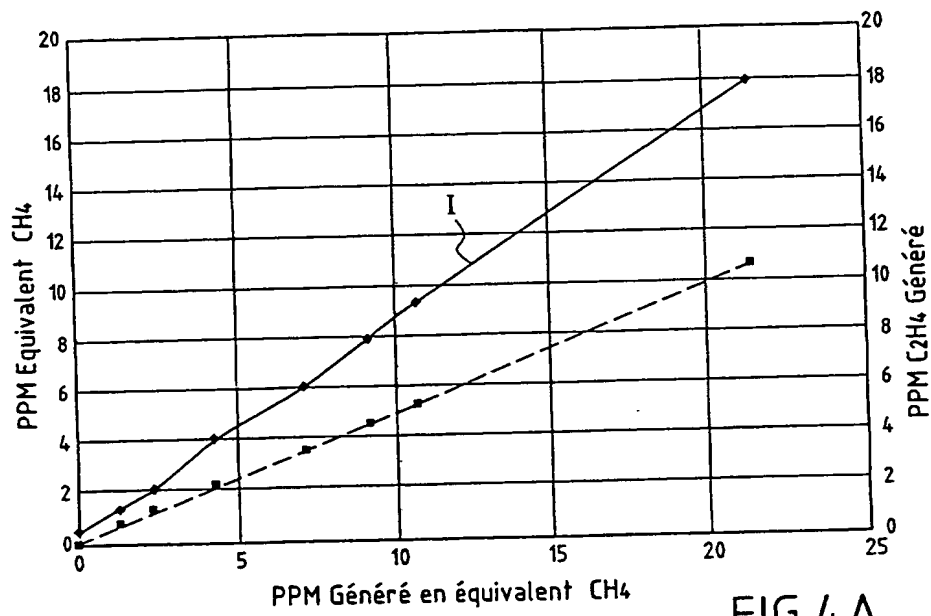


FIG.4A

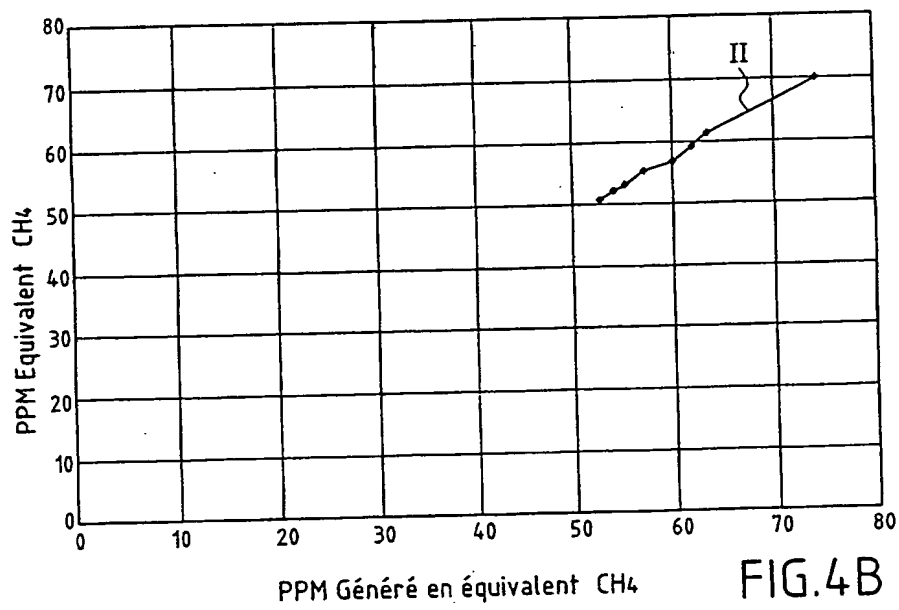


FIG.4B

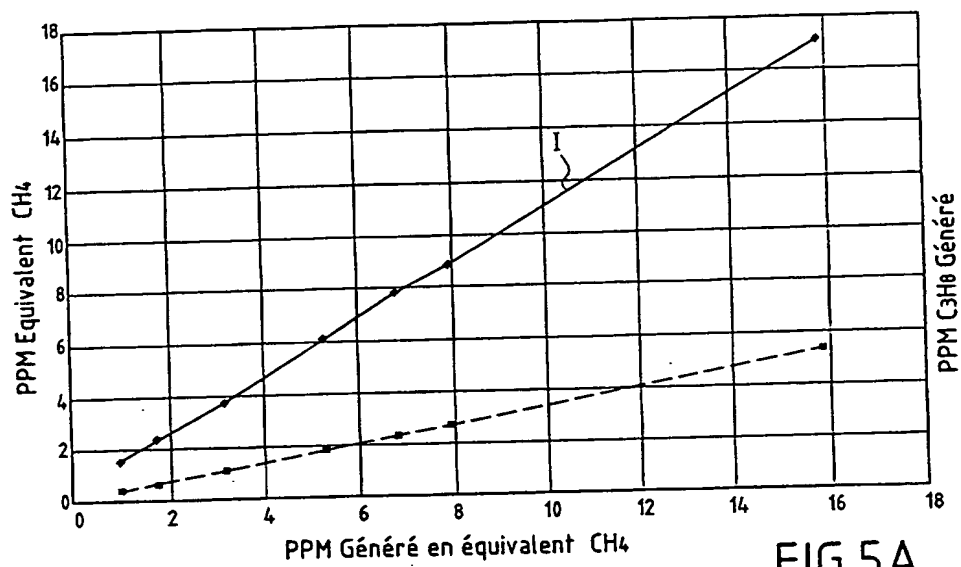


FIG.5A

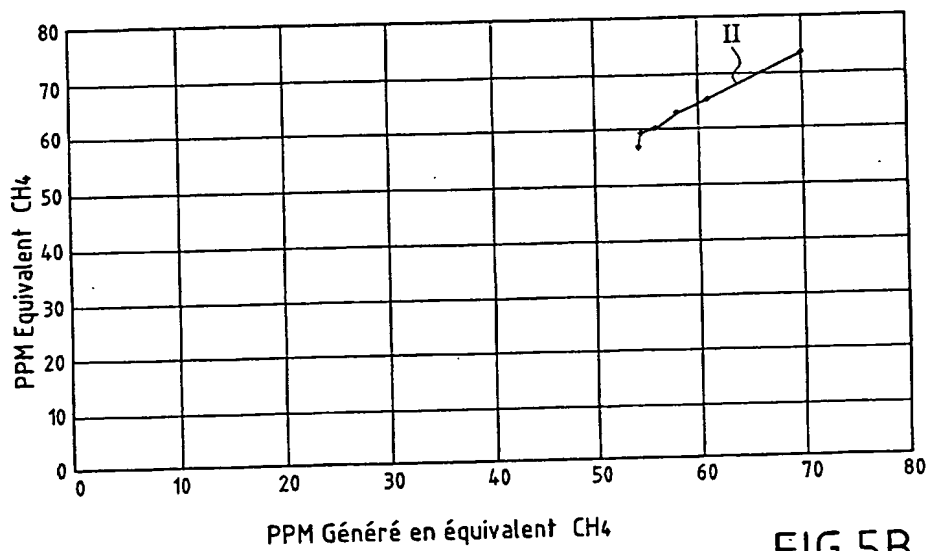


FIG.5B

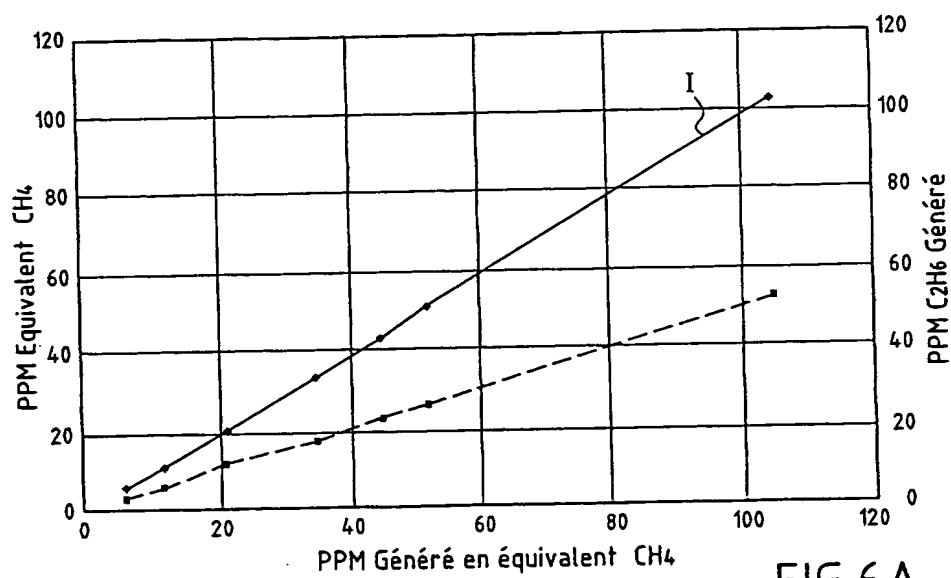


FIG.6A

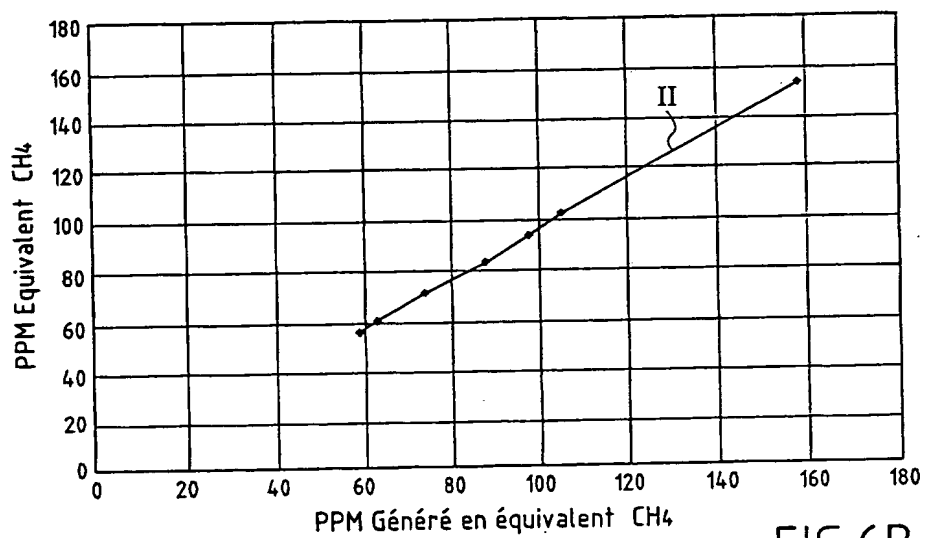
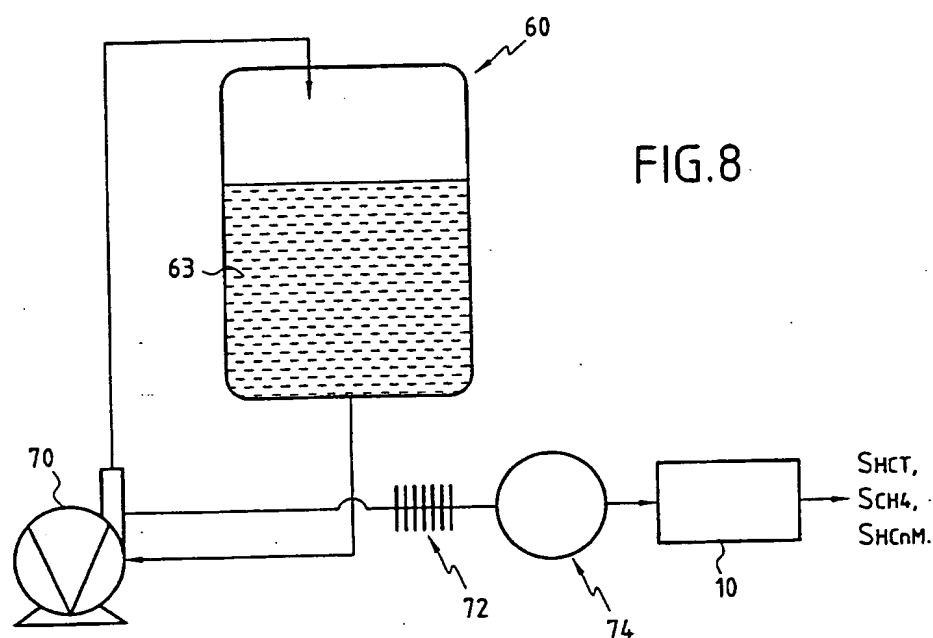
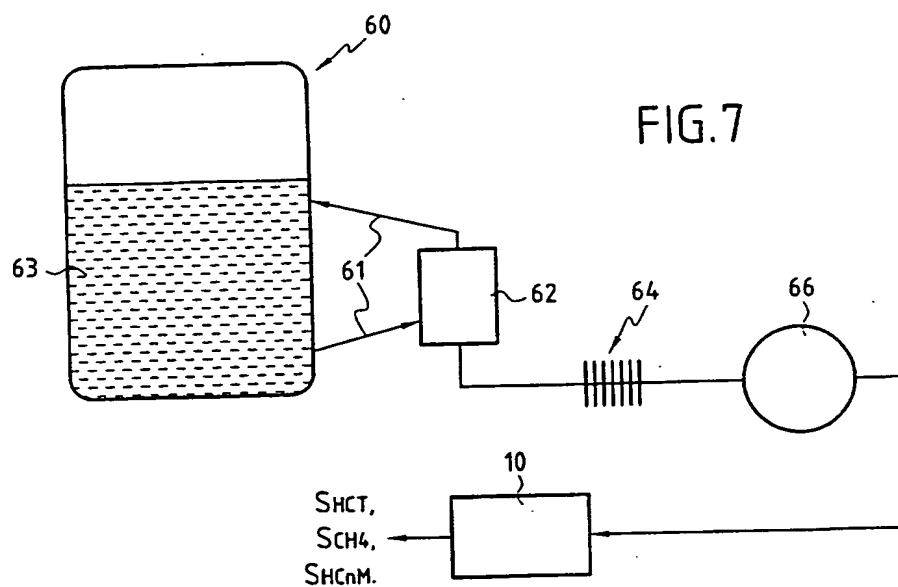


FIG.6B



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1./1.
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		S5541 JV/NC	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		01 01596	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
PROCÉDE ET DISPOSITIF DE DETECTION D'HYDROCARBURES DANS UN GAZ.			
LE(S) DEMANDEUR(S) : L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES GEORGES CLAUDE 75, Quai d'Orsay 75321 PARIS CEDEX 07			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		BRYSELBOUT	
Prénoms		Francis	
Adresse	Rue	4 allée d'Angoulois	
	Code postal et ville	78320	LE MESNIL ST DENIS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Le 6 Février 2001			
VESIN Jacques			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

